

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 27-06

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Seitensignatur

DT 24 38 402 A1

11

# Offenlegungsschrift 24 38 402

21

Aktenzeichen:

P 24 38 402.9

22

Anmeldetag:

9. 8. 74

43

Offenlegungstag:

20. 2. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

11. 8. 73 Japan 90279-73

54

Bezeichnung:

Thermoplastische Harzmasse aus Vinylchloridpolymeren

71

Anmelder:

Kanegafuchi Chemical Industries Co., Ltd., Osaka (Japan)

74

Vertreter:

Hoffmann, E., Dr.-Ing.; Eitle, W., Dipl.-Ing.;  
Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Okami, Shoji; Yasunaga, Shigeki; Hashimoto, Yoshihiko; Saito, Teizo;  
Kobe, Hyogo (Japan)

DT 24 38 402 A1

Kanegafuchi Chemical Industries Co., Ltd., Osaka/Japan  
=====

Thermoplastische Harzmasse aus Vinylchloridpolymeren

Die Erfindung betrifft eine thermoplastische Harzmasse aus Vinylchloridpolymeren mit verbesserter Schlagfestigkeit und Wetterbeständigkeit, die enthält

- (1) 30 bis 97 Gew.-% von mindestens einem Vinylchloridpolymeren mit nicht weniger als 70 Gew.-% Vinylchlorideinheiten und
- (2) 70 bis 3 Gewichtsteile von mindestens einem Pfropfcopolymeren enthalten
  - (2-1) ein Grundgerüst oder Rückgratpolymer,
  - (2-2) Monomere, die darauf in zwei Stufen in Anteilen von 20:80 bis 80:20, ausgedrückt durch das Gewicht, pfropfpolymerisiert sind, wobei das Grundgerüstpolymer
    - (2-1-1) Einheiten von mindestens einem Alkylacrylat enthält, von dem nicht mehr als 20 Gew.-% durch Einheiten von mindestens einem monovinylischen Monomeren, das damit copolymerisiert ist, ersetzt sind und

- (2-1-2) Einheiten von mindestens einem vernetzbaren Monomeren in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Alkylacrylate, und sofern verwendet, die monovinylischen Monomeren und wobei die Monomeren enthalten
- (2-2-1) 0 bis 100 Gew.-% von mindestens einem Alkylmethacrylat,  
0 bis 85 Gew.-% von mindestens einer aromatischen Vinylverbindung,  
0 bis 50 Gew.-% von mindestens einem Vinylcyanid und  
0 bis 30 Gew.-% von mindestens einem anderen Monomeren, das damit copolymerisierbar ist, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Monomeren, wie sie bei der ersten Stufe aufgepfropft werden, und
- (2-2-2) 85 bis 100 Gew.-% von mindestens einer aromatischen Vinylverbindung, einem Alkylacrylat und/oder einem Vinylester und  
0 bis 15 Gew.-% von mindestens einem damit copolymerisierbaren Monomeren, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Monomeren, wie sie in der zweiten Stufe aufgepfropft werden, in einem Verhältnis von 95:5 bis 50:50, ausgedrückt durch das Gewicht.

Die Erfindung betrifft thermoplastische Harzmassen aus einem Vinylchloridpolymeren. Die Erfindung betrifft insbesondere thermoplastische Harzmassen aus Vinylchloridpolymer mit verbesserter Schlagfestigkeit und Wetterbeständigkeit enthaltend ein Vinylchloridpolymer und ein Graft-Copolymer enthaltend ein Alkylacrylatpolymer als Grundgerüst-

polymer und bestimmte darauf aufgepfropfte Monomere.

Vinylchloridpolymere werden auf verschiedenen technischen Gebieten wegen ihrer günstigen mechanischen und chemischen Eigenschaften viel verwendet. Sie besitzen jedoch bestimmte Nachteile, wie niedrige Schlagfestigkeit und schlechte Wetterbeständigkeit. Um diese schlechten Eigenschaften zu verbessern, wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, von denen das wirksamste ein Verfahren ist, bei dem das wirksamste ist, indem man in Vinylchloridpolymere Pfropfcopolymere einmischt, die man erhält, indem man verschiedene Monomere auf konjugierte Dienelastomere aufpfropft. Da die Pfropfcopolymeren eine Anzahl von Doppelbindungen in den Hauptketten besitzen, ist ihre Wetterbeständigkeit nicht gut, und sie sind für Außen-Verwendungen ungeeignet. Um solche Nachteile zu beseitigen, wurde ein Vorschlag gemacht, chemisch gesättigte Polyalkylacrylate zu verwenden, die eine ausgezeichnete Wetterbeständigkeit besitzen, anstatt der üblicherweise konjugierten Dienelastomeren. Diese Verbindungen sind jedoch nicht geeignet, die Schlagfestigkeit von Vinylchloridpolymeren zu verbessern. Im allgemeinen ist es üblicherweise recht schwierig, verschiedene Monomere auf Polyacrylate aufzupfropfen wegen der Sättigung.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Schlagfestigkeit und Wetterbeständigkeit von Vinylchloridpolymeren verbessert werden können, wenn man ein Pfropfcopolymer verwendet, das durch Aufpfropfen bestimmter Monomere, die fähig sind, Polymere zu bilden, die mit den Vinylchloridpolymeren leicht verträglich sind, auf ein Blockpolymer, das hauptsächlich Alkylacrylateinheiten enthält, und durch Aufpfropfen anderer bestimmter Monomere, die fähig sind, Polymere zu ergeben, die mit Vinylchlorid kaum verträglich sind, auf das entstehende Produkt erhalten wurde.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Hauptaufgabe zugrunde, ein Modifizierungsmittel zu schaffen, welches in der Lage ist, die Schlagfestigkeit und Wetterbeständigkeit von Vinylchloridpolymeren zu verbessern. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine thermoplastische Harzmasse aus Vinylchloridpolymeren zu schaffen, die eine verbesserte Schlagfestigkeit und Wetterbeständigkeit aufweist. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu schaffen, um die Schlagfähigkeit und Wetterbeständigkeit der Vinylchloridpolymeren zu verbessern. Die thermoplastische Harzmasse aus Vinylchloridpolymeren entsprechend der vorliegenden Erfindung enthält

- (1) 30 bis 97 Gewichtsteile von mindestens einem Vinylchloridpolymeren, das nicht weniger als 70 Gew.-% Vinylchlorideinheiten enthält, und
- (2) 70 bis 3 Gewichtsteile von mindestens einem Pfropfcopolymeren, das enthält:
  - (2-1) ein Grundgerüstpolymer und
  - (2-2) Monomere, die in zwei Stufen in Verhältnissen von 20:80 bis 80:20, ausgedrückt durch das Gewicht, aufgepfropft werden, wobei das Grundgerüst Polymer enthält,
    - (2-1-1) Einheiten von mindestens einem Alkylacrylat, wovon nicht mehr als 20 Gew.-% durch Einheiten von mindestens einem Monovinylmonomeren, das damit copolymerisierbar ist, ersetzt sein können, und
    - (2-1-2) Einheiten von mindestens einem vernetzbaren Monomeren in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%,

bezogen auf die Alkylacrylate und, sofern verwendet, die Monovinylmonomeren und wobei die Pfropfmonomeren enthalten:

- (2-2-1) 0 bis 100 Gew.-% von mindestens einem Alkylmethacrylat,  
0 bis 85 Gew.-% von mindestens einer aromatischen Vinylverbindung,  
0 bis 50 Gew.-% von mindestens einem vinylischen Cyanid und  
0 bis 30 Gew.-% von mindestens einem anderen Monomeren, das damit copolymerisierbar ist, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Monomere, wie sie bei der ersten Stufe aufgepfropft wurden, und
- (2-2-2) 85 bis 100 Gew.-% von mindestens einer aromatischen Vinylverbindung, einem Alkylacrylat oder/und Vinylester und  
0 bis 15 Gew.-% von mindestens einem anderen Monomeren, das damit copolymerisierbar ist, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Monomere, wie sie in der zweiten Stufe aufgepfropft wurden, in einem Verhältnis von 95:5 bis 50:50, ausgedrückt durch das Gewicht.

In der erfindungsgemäßen thermoplastischen Harzmasse ist einer der wesentlichen Bestandteile ein Vinylchloridpolymer mit nicht weniger als 70 Gew.-% Vinylchlorideinheiten. Das Vinylchloridpolymer kann Polyvinylchlorid sein oder ein Copolymer aus Vinylchlorid mit einem copolymerisierbaren vinylischen Monomeren oder mehreren, worin der Gehalt an Vinyl-

chlorideinheiten nicht unter 70 Gew.-% liegt. Beispiele solcher Vinylmonomeren sind aromatische Vinylverbindungen (beispielsweise Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrol, Bromstyrol), Vinylcyanide (beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril), Vinyläther (beispielsweise Butylvinyläther, Octylvinyläther, Stearylvinyläther), Alkylmethacrylate (beispielsweise Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Butylmethacrylat), Vinylhalogenide (beispielsweise Vinylchlorid), Vinylidenhalogenide, (beispielsweise Vinylidenchlorid) usw.

Der andere wesentliche Bestandteil ist ein Pfropfcopolymer, welches ein Grundgerüstpolymer und darauf aufgepfropfte Monomere in einem Verhältnis von 20:80 bis 80:20 enthält.

Das Grundgerüstpolymer enthält Einheiten von mindestens einem Alkylacrylat und Einheiten von mindestens einem vernetzbaren Monomeren. Die Alkylacrylate, die für die Bildung des Grundgerüstpolymeren verwendet werden können, können solche sein, die einen Alkylteil mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen enthalten. Spezifische Beispiele sind Äthylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat usw. Von diesen sind besonders bevorzugt n-Butylacrylat und 2-Äthylhexylacrylat. Die Alkylacrylate können teilweise durch andere Monovinylmonomeren, die damit copolymerisierbar sind, in einer Menge von nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf die Alkylacrylate, ersetzt sein. Beispiele für solche monovinylischen Monomeren sind Vinylhalogenide, (beispielsweise Vinylchlorid), Vinylidenhalogenide (beispielsweise Vinylidenchlorid), Vinylcyanide (beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril), Vinyläther (beispielsweise Butylvinyläther, Octylvinyläther, Stearylvinyläther), aromatische Vinylverbindungen (beispielsweise Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrol, Bromstyrol), Alkylmethacrylate (beispielsweise Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Butyl-

methacrylat), Acrylsäure, Methacrylsäure usw. Wenn die Alkylacrylate teilweise durch Vinylmonomeren, wie oben beschrieben ersetzt werden, ist das entstehende Grundgerüstcopolymer bevorzugt eines mit einer Glasübergangstemperatur unter ungefähr  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Beispiele von vernetzbaren Monomeren sind Mono- oder Polyäthylenglykoldiacrylate (beispielsweise Äthylenglykoldiacrylat, Diäthylenglykoldiacrylat, Triäthylenglykoldiacrylat, Tetraäthylenglykoldiacrylat), Mono- oder Polyäthylenglykoldimethacrylate (beispielsweise Äthylenglykoldimethacrylat, Diäthylenglykoldimethacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat, Tetraäthylenglykoldimethacrylat), Divinylbenzol, Di- oder Triallylverbindungen (beispielsweise Diallylphthalat, Diallylmaleat, Diallylsuccinat, Triallyl-triazin), Allylester (beispielsweise Allylacrylat, Allylmethacrylat) usw. Die Menge an vernetzbaren Monomeren kann üblicherweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Alkylacrylate, und - sofern verwendet - der Monovinylmonomeren betragen.

Für die Herstellung des Grundgerüstpolymeren können die Alkylacrylate und - sofern verwendet - die Monovinylmonomeren mit den vernetzbaren Monomeren auf bekannte Weise polymerisiert werden, bevorzugt unter Bedingungen, die man üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendet. Als Emulgiermittel kann man kationische oberflächenaktive Mittel und anionische oberflächenaktive Mittel oder nicht-ionische oberflächenaktive Mittel verwenden. Als Polymerisationsinitiatoren kann man beispielsweise irgendwelche üblichen wasserlöslichen Peroxide, Katalysatoren der Redoxart oder ähnliche verwenden. Gewünschtenfalls kann man einen Polymerisationsregulator, einen Builder, d.h. ein Material, das Masse verleiht, oder ähnliches zugeben. Die Polymerisationstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von  $20$  bis  $95^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt von  $30$  bis  $70^{\circ}\text{C}$ . Die



monomeren Komponenten können in den Reaktor auf einmal gegeben werden, oder sie können portionsweise, kontinuierlich oder intermittierend zugefügt werden. Es ist im allgemeinen bevorzugt, die Polymerisationsbedingungen ungefähr so zu regulieren, daß man eine wässrige Dispersion des Grundgerüstpolymeren mit einer Teilchengröße von ungefähr 0,06 bis 0,5  $\mu$ , bevorzugt von ungefähr 0,08 bis 0,3  $\mu$  erhält.

Das so erhaltene Grundgerüstpolymer in wässriger Dispersion, d.h. in Latex, wird dann mit bestimmten Arten von Monomeren in zwei Stufen pfropfpolymerisiert. Die Monomeren, die in der ersten Stufe aufgepfropft werden, sind solche, die Polymere bilden, die leicht mit den Vinylchloridpolymeren verträglich sind. Solche Monomeren enthalten 0 bis 100 Gew.-% von mindestens einem Alkylmethacrylat, 0 bis 85 Gew.-% von mindestens einer aromatischen Vinylverbindung, 0 bis 50 Gew.-% von mindestens einem Vinylcyanid und 0 bis 30 Gew.-% von mindestens einem anderen Monomeren, das damit copolymerisierbar ist, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Monomeren.

Als Alkylmethacrylate kann man solche verwenden, die einen Alkylteil mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten. Spezifische Beispiele sind Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, usw. Beispiele von aromatischen Vinylverbindungen sind Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrol, Bromstyrol, Vinylcarbazol, Vinylbiphenyl usw. Von diesen ist insbesondere das Styrol bevorzugt. Als Vinylcyanide können beispielsweise erwähnt werden: Acrylnitril, Methacrylnitril usw. Beispiele von anderen Monomeren, die mit diesen copolymerisierbar sind, sind Acrylsäure oder deren Ester (beispielsweise Methylacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat,

n-Octylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Hydroxyäthylacrylat, Methacrylsäure und deren Ester (beispielsweise n-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat), Acrylamide und deren N-substituierten Derivate, Methacrylamid und seine N-substituierten Derivate, N-substituierte Naphthylamide, Alkylvinyläther, Vinylalkanoate, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide usw.

Die Monomeren, die bei der zweiten Stufe aufgepfropft werden sind solche, die Polymere ergeben, die mit dem Vinylchloridpolymeren kaum verträglich sind. Solche Monomeren enthalten 85 bis 100 Gew.-% von mindestens einer aromatischen Vinylverbindung, Alkylacrylate und Vinylester und 0 bis 15 Gew.-% von mindestens einem Monomeren, das damit copolymerisierbar ist, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Monomeren.

Beispiele von aromatischen Vinylverbindungen, Alkylacrylaten und anderen Monomeren, die mit diesen copolymerisierbar sind, wurden zuvor erwähnt. Beispiele von Vinylestern sind Vinylacetat, Vinylacrylat, Vinylbutylat usw.

Das Verhältnis der Menge an Grundgerüstpolymeren und der Gesamtmenge an Pfropfmonomeren-Komponenten beträgt von 20:80 bis 80:20, ausgedrückt durch das Gewicht. In den monomeren Pfropfkomponenten beträgt das Gewichtsverhältnis von Monomeren, die bei der ersten Stufe aufgepfropft werden, und den Monomeren, die bei der zweiten Stufe aufgepfropft werden, 95:5 bis 50:50.

Zur Herstellung der Pfropfcopolymeren werden das Grundgerüstmonomer und die Monomeren, die bei der ersten Stufe aufgepfropft werden sollen, der Pfropfpolymerisation auf bekannte Weise unterworfen, bevorzugt unter Bedingungen,

die üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendet werden. Nachdem die obige Pfropfpolymerisation fast beendet ist, wird das entstehende Produkt weiter mit dem Monomeren pfropfpolymerisiert, das bei der zweiten Stufe aufgepfropft werden soll, wobei man auf bekannte Weise bevorzugt unter solchen Bedingungen arbeitet, wie sie üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendet werden. Gewünschtenfalls kann man irgendein vernetzbares Monomeres zu dem Reaktionssystem entweder bei der ersten oder bei der zweiten oder bei beiden Stufen zufügen. Für die Reaktionsbedingungen gelten im wesentlichen ähnliche Überlegungen, wie sie bei der Herstellung des Grundgerüstpolymeren beschrieben wurden.

Die Gewinnung des Pfropfcopolymeren aus der Reaktionsmischung, beispielsweise aus der wässrigen Dispersion, kann auf übliche Weise erfolgen, indem man aussalzt, ausfällt, wäscht und/oder trocknet.

Das oben erhaltene Pfropfcopolymer wird in das Vinylchloridpolymer in einem Gewichtsverhältnis von 3:97 bis 70:30, wobei man die erfindungsgemäße thermoplastische Harzmasse erhält, eingemischt. Wenn der Anteil an Pfropfcopolymeren geringer ist als die untere Grenze, so ist die Verbesserung in der Schlagfestigkeit ungenügend. Wenn der Anteil größer ist als die obere Grenze, so sind die Härte und Steifheit schlecht. Gewünschtenfalls kann man irgendwelche bekannten Zusatzstoffe, wie Wärmestabilisatoren, Alterungsinhibitoren, Ultraviolettlichtabsorptionsmittel, Schmiermittel, Füllstoffe und antistatische Mittel oder Weichmacher in die thermoplastische Harzmasse einarbeiten.

Das Vermischen kann mit irgendwelchen bekannten Mischvorrichtungen, wie auf Walzen, Banbury-Mischvorrichtungen, Extrudern oder Spritzgußverformungsvorrichtungen erfolgen.

Alternativ kann das Vermischen der Graft-Copolymeren und des Vinylchloridpolymeren mit oder ohne Zusatzstoff erreicht werden, indem man Vinylchloridpolymer und - sofern verwendet - den Zusatzstoff zu einer wässrigen Dispersion des Graft-Copolymeren gibt und aus der entstehenden Mischung coprätitiert.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Sofern nicht anders angegeben, werden in den folgenden Beispielen alle Teile und Prozentgehalte durch das Gewicht ausgedrückt.

#### Beispiel 1

##### (A) Herstellung des Grundgerüstpolymeren:

In einen Reaktor, der mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Rückflußkühler, Einlaßrohr für Stickstoffgas und einer Vorrichtung für die Zugabe der Monomeren ausgerüstet ist, füllt man folgende Materialien

	<u>Gewichtsteile</u>
Destilliertes Wasser	250
Kaliumrhodinat	0,5
Natriumsalz halbgehärtet in Rindfleischtalg ("NS Soap", hergestellt von Kao Soap Co., Ltd.)	0,5
Natriumnaphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat ("Demol N", hergestellt von Kao Soap Co., Ltd.)	0,2
Natriumformylsulfoxylat	0,2
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,45
Dinatriumäthylendiamintetraacetat	0,008
Eisen-II-sulfatheptahydrat	0,002.

Der Inhalt wird bei 40°C in einem Stickstoffstrom gerührt und ein Teil (5 %) einer Monomerenmischung, die enthält

Butylacrylat (100 Teile), Allylmethacrylat (1,0 Teile) und Cumolhydroperoxid (0,1 Teile), wird zugegeben. Zu der entstehenden Mischung wird der Rest (95 %) der monomeren Mischung tropfenweise im Verlauf von 4 Stunden kontinuierlich zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Umsetzung weitere 1,5 Stunden weitergeführt, um die Polymerisation zu beenden. Die Umwandlung beträgt 99 %. Die Teilchengröße des Grundgerüstpolymeren in dem erhaltenen Latex beträgt 0,09  $\mu$ , berechnet auf Grundlage der Trübung bestimmt bei 546 m $\mu$ .

(B) Herstellung des Pfropfcopolymeren:

In den Reaktor, den man zur Herstellung des Grundgerüstpolymeren verwendet hatte, füllt man Grundgerüstpolymer (65 Teile) in den bei (A) erhaltenen Latex und Wasser (250 Teile) und dann wird die Reaktionsmischung bei 60°C im Stickstoffstrom gerührt. Eine Mischung aus Eisessig (0,379 Teile), Kaliumhydroxyd (0,379 Teile) und Natriumformylsulfoxylat (0,14 Teile) wird zugegeben. Nach 30 Minuten wird eine Monomerenmischung aus Methylmethacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat (1 % bezogen auf Methylmethacrylat) und Cumolhydroperoxid (0,4 % bezogen auf Methylmethacrylat) tropfenweise im Verlauf von einer Stunde zugegeben. Die Umsetzung wird 1 Stunde weitergeführt. Dann wird eine Monomerenmischung aus Styrol, Triäthylenglykoldimethacrylat (1 % Styrol) und Cumolhydroperoxid (0,4 % Styrol) tropfenweise während 30 Minuten zugegeben und die Umsetzung wird weitere 1,5 Stunden fortgesetzt, um die Pfropfpolymerisation zu beenden. Die Umwandlung beträgt 99 %.

Zu der so erhaltenen wässrigen Dispersion wird eine Lösung aus Calciumchlorid zugefügt und die entstehende Mischung wird erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag durch Filtration gesammelt, gewaschen und getrocknet, wobei man ein Pfropfcopolymer als pulverförmiges Harz erhält.

(C) Herstellung von Vinylchlorid-Harzmassen:

Das in (B) erhaltene Pfropfcopolymer (13 Teile) wird mit Polyvinylchlorid ("Kanevinyl S-1001", hergestellt von Kanegafuchi Chemical Ind. Co., Ltd.) (100 Teile), dreibasischem Bleisulfat ( 2,0 Teile), zweibasischem Bleistearat ( 1,0 Teile) und Bleistearat ( 0,5 Teile) und Calciumstearat (0,5 Teile) vermischt. Die entstehende Mischung wird aus einem Extruder bei einer Düsentemperatur von 185°C extrudiert. Das extrudierte Produkt wird geschnitten, um Versuchsstücke herzustellen, an denen die Schlagfestigkeit bei 23°C entsprechend einem bekannten Verfahren vor und nach dem Wetterbeständigkeitstest an einem Witterungsgerät untersucht wird.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 (Versuch Nr. 1 bis 4) aufgeführt.

Zum Vergleich wird ein Pfropfcopolymer durch Pfropfpolymerisation des in (A) erhaltenen Grundgerüstpolymeren mit einer Monomerenmischung aus Methylmethacrylat, Styrol, Triäthylenglykol-Dimethacrylat (0,35 Teile) und Cumolhydroperoxid (0,14 Teile) in einer einzigen Stufe wie in (B) beschrieben hergestellt. Das erhaltene Graft-Copolymer wird mit Polyvinylchlorid vermischt und Teststücke werden aus der entstehenden Vinylchlorid-Harzmasse wie in (C) beschrieben hergestellt. Von den Teststücken wird die Schlagfestigkeit bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 (Versuch Nr. A bis I) angegeben.

Tabelle 1

Versuch Nr.	Monomerenkomponente		Izod-Schlagfestigkeit (kg·cm/cm <sup>2</sup> )				
	Methyl- meth- acrylat	Styrol	vor der Bestrah- lung	nach der Bestrahlung			
				200 std.	400 std.	600 std.	1000 std.
	(Teile)	(Teile)					
1	34	1	58,1	24,9	23,0	23,9	8,1
2	32	3	128,4	98,2	35,1	33,3	26,4
3	30	5	129,0	80,3	68,6	35,1	20,3
4	25	10	139,8	70,6	70,1	44,2	30,0
	(%)	(%)					
A	100	0	32,4	7,9	8,0	7,5	6,7
B	95	5	29,5	13,1	13,0	13,5	-
C	90	10	67,1	13,1	-	-	-
D	85	15	85,1	26,4	19,1	18,8	-
E	85	15	90,7	32,7	20,3	19,8	-
F	80	20	29,3	19,2	-	-	-
G	80	20	34,8	18,6	15,0	17,7	-
H	75	25	18,2	20,9	-	-	-
I	70	30	22,3	19,2	-	-	-

**Bemerkungen:**

1) Die Izod-Schlagfestigkeit stellt den Wert dar, der an einem eingekerbten (0,63 cm - 1/4 inch) Teststock entsprechend dem ASTM (American Society of Testing and Materials) D 256-56 Verfahren bestimmt wurde.

2) Der Bestrahlungstest wird mit einer Schwarzplattentemperatur von 63°C während 12 Minuten mit einem Regenfall während 2 Stunden auf dem Bewitterungstestgerät durchgeführt.

Aus den obigen Ergebnissen ist erkennbar, daß das Modifizierungsmittel, das man erhält, indem man zuerst eine große Menge Methylmethacrylat, dann eine geringe Menge Styrol pfpolymerisiert, besser ist als das, das man erhält, wenn man Methylacrylat und Styrol in einer einzigen Stufe pfpolymerisiert.

### Beispiel 2

Ein Grundgerüstpolymer (65 Teile) in Latex, hergestellt wie in Beispiel 1 (A), aber unter Verwendung des Fettsäuresalzes (1,5 Teile) als Emulgiermittel, wird mit einer Mischung aus Methylmethacrylat, Butylacrylat, Triäthylenglykol-dimethacrylat und Cumolhydroperoxid pfpolymerisiert und dann mit einer Mischung aus Styrol, Triäthylenglykol-dimethacrylat und Cumolhydroperoxid wie in Beispiel 1 (B) beschrieben pfpolymerisiert.

Man erhält ein Pfpolymer (13 Teile), welches mit Polyvinylchlorid (100 Teilen), dreibasischem Bleisulfat (2,0 Teilen), dibasischem Bleistearat (1,0 Teilen), Bleistearat (0,5 Teilen) und Calciumstearat (0,5 Teilen) vermischt wird. Die entstehende Mischung wird aus einem Extruder bei einer Düsenteperatur von 185°C extrudiert. Das extrudierte Produkt wird geschnitten, um Teststücke herzustellen, an denen die Schlagfestigkeit bei 23°C entsprechend einem bekannten Verfahren bestimmt wird, bevor und nachdem man den Bewitterungsversuch auf einem Bewitterungsgerät durchgeführt hatte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 (A) dargestellt.

Zum Vergleich werden Teststücke auf gleiche Weise wie oben, aber unter Verwendung des Pfpolymeren hergestellt, das erhalten wird, indem man das Grundgerüstpolymer mit



einer Mischung aus Methylmethacrylat, Butylacrylat, Triäthylen-glykol-dimethacrylat und Cumolhydroperoxid in einer einzigen Stufe pfpoppolymerisiert, dann wird die Schlagfestigkeit bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 (B) dargestellt.

Tabelle 2 (A)

Versuch Nr.	Monomerenkomponente (%)			Izod-Schlagfestigkeit (kg·cm/cm <sup>2</sup> )		
	erste Stufe		zweite Stufe	vor der Bestrah- lung	nach der Bestrahlung	
	Methyl- meth- acrylat	Butyl- acry- lat	Styrol		300 std.	500 std.
1	90	5	5	117	64,6	44,5
2	85	5	10	128	90,4	51,4
3	80	5	15	104	85,1	42,1
4	70	10	20	102	73,7	40,3

Tabelle 2 (B)

Versuch Nr.	Monomerenkomponente (%)			Izod-Schlagfestigkeit (kg·cm/cm <sup>2</sup> )		
	Methyl- meth- acrylat	Butyl- acry- lat	Styrol	vor der Bestrah- lung	nach der Bestrahlung	
					300 std.	500 std.
A	90	5	5	44	17,9	-
B	85	5	10	40	19,2	-
C	80	5	15	50	23,7	-
D	70	10	20	35	25,0	-

### Beispiel 3

Das Grundgerüstpolymer (65 Teile) in Latex, hergestellt wie in Beispiel 1 (A), aber unter Verwendung eines Fettsäurenatriumsalzes (1,5 Teile) als Emulgiermittel, wird zuerst mit einer Mischung aus Methylmethacrylat, Acrylnitril, Triäthylenglykol-dimethacrylat und Cumolhydroperoxid ppropf-polymerisiert und dann mit einer Mischung aus Butylacrylat, Triäthylenglykol-dimethacrylat und Cumolhydroperoxid wie in Beispiel 1 (B) beschrieben ppropfpolymerisiert.

Das erhaltene Ppropfcopolymer (13 Teile) wird mit Polyvinylchlorid (100 Teilen), dreibasischem Bleisulfat (2,0 Teilen), zweibasischem Bleistearat (1,0 Teilen), Bleistearat (0,5 Teilen) und Calciumstearat (0,5 Teilen) vermischt. Die entstehende Mischung wird auf einem Extruder bei Raumtemperatur von 185°C extrudiert. Das extrudierte Produkt wird geschnitten, um Teststücke herzustellen, an denen bei 23°C nach einem bekannten Verfahren die Schlagfestigkeit bestimmt wird, und dann wird der Bewitterungstest mit einem Bewitterungsgerät durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Versuch Nr.	Monomerenkomponente (%)			Izod-Schlagfestigkeit (kg·cm/cm <sup>2</sup> )	
	erste Stufe		zweite Stufe	vor der Bestrahlung	nach der Bestrahlung
	Methyl- meth- acrylat	Acryl- nitril	Butyl- acry- lat		
1	90	5	5	50	12,3
2	85	10	5	108	59,5
3	80	15	5	128	67,7
4	85	5	10	125	47,6

2438402

Beispiel 4

Das Grundgerüstpolymer (65 Teile) in Latex, hergestellt wie in Beispiel 1 (A), wird mit einer Mischung aus Methylmethacrylat, Acrylnitril und Cumolhydroperoxid ppropfpolymerisiert und dann mit einer Mischung aus Styrol und Cumolhydroperoxid wie in Beispiel 1(B) beschrieben propfpolymerisiert.

Das erhaltenePpropfcopolymer (13 Teile) wird mit Polyvinylchlorid (100 Teilen), dreibasischem Bleisulfat (2,0 Teilen) zweibasischem Bleistearat (1,0 Teilen), Bleistearat (0,5 Teilen) und Calciumstearat (0,5 Teilen) vermischt. Die entstehende Mischung wird auf einem Extruder bei einer Formtemperatur von 185°C extrudiert. Das extrudierte Produkt wird zu Teststücken geschnitten, an denen bei 23°C nach bekannten Verfahren vor und nach dem Bewitterungstest in einem Bewitterungsgerät die Schlagfestigkeit gemessen wird.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt, worin die Schlagfestigkeit eines im Handel erhältlichen MBS-Harzes (Methylmethacrylat-Butadien-Styrol-Terpolymer) ebenfalls zum Vergleich angegeben ist.

509808/1046

Tabelle 4

Versuch Nr.	Monomerenkomponente (%)			Izod-Schlagfestigkeit (kg·cm/cm <sup>2</sup> )	
	erste Stufe		zweite Stufe	vor der Bestrahlung	nach der Bestrahlung (300 Std.)
	Methyl- meth- acrylat	Acryl- nitril	Styrol		
1	90	5	5	26,9	24,2
2	85	5	10	34,6	33,2
3	80	10	10	29,3	24,5
4	80	15	5	83,6	72,2
5	75	15	10	83,5	67,8
6	75	10	15	74,9	46,3
7	70	10	20	101,8	66,0
8	70	20	10	102,2	67,4
9	70	25	5	105,9	92,6
Vergleich	MBS			78,9	8,8

P a t e n t a n s p r u c h

=====

Thermoplastische Harzmasse aus Vinylchloridpolymeren, enthaltend

- (1) 30 bis 97 Gewichtsteile von mindestens einem Vinylchloridpolymeren, das nicht weniger als 70 Gew.-% Vinylchlorideinheiten enthält, und
- (2) 70 bis 3 Gewichtsteile von mindestens einem Pfropfcopolymeren, enthaltend
  - (2-1) ein Grundgerüstpolymer und
  - (2-2) Monomeren, die in zwei Stufen darauf in Anteilen von 20:80 bis 80:20 ausgedrückt durch das Gewicht aufpropft wurden,

wobei das Grundgerüstpolymer enthält:

- (2-1-1) Einheiten von mindestens einem Alkylacrylat, von dem nicht mehr als 20 Gew.-% durch Einheiten von mindestens einem Monovinylmonomeren, das damit copolymerisierbar ist, substituiert sein können, und
- (2-1-2) Einheiten von mindestens einem vernetzbaren Monomeren in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Alkylacrylate und - sofern vorhanden - die Monovinylmonomeren, und

wobei die Pfropfmonomeren enthalten

- (2-2-1) 0 bis 100 Gew.-% von mindestens einem Alkylmethacrylat, 0 bis 85 Gew.-% von mindestens einer aromatischen Vinylverbindung, 0 bis 50 Gew.-% von mindestens einem Vinylcyanid und 0 bis 30 Gew.-% von mindestens

einem anderen Monomeren, das damit copolymerisierbar ist, bezogen auf das Gesamtgewicht von diesen Monomeren, wie sie bei der ersten Stufe aufgepfropft werden, und

- (2-2-2) 85 bis 100 Gew.-% von mindestens einer aromatischen Vinylverbindung, einem Alkylacrylat oder/und Vinyl-ester und 0 bis 15 Gew.-% von mindestens einem anderen Monomeren, das damit copolymerisierbar ist, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Monomeren, wie sie bei der zweiten Stufe aufgepfropft werden, in einem Verhältnis von 95:5 bis 50:50, ausgedrückt durch das Gewicht.